

**OPTICAL RECORDING MEDIUM AND RECORDING METHOD**

**Patent number:** JP63296986 (A)  
**Publication date:** 1988-12-05  
**Inventor(s):** KAWAGUCHI TAKEYUKI +  
**Applicant(s):** TEIJIN LTD +  
**Classification:**  
- international: **B41M5/26; G11B7/24; G11B7/244; B41M5/26; G11B7/24;** (IPC1-7): B41M5/26; G11B7/24  
- european:  
**Application number:** JP19870131562 19870529  
**Priority number(s):** JP19870131562 19870529

**Abstract of JP 63296986 (A)**

PURPOSE: To obtain an optical recording medium having high sensitivity and capable of erasing and reproduction, by changing the association state of associates of molecules of an organic coloring matter in a recording medium by irradiation with polarized laser light. CONSTITUTION: An optical recording medium comprises a substrate and a recording layer. The recording layer comprises associates of a coloring matter being optically homogeneous and collected being amorphous, and when it is irradiated with polarized laser light, it develops a dichroic ratio in the transmitted or reflected light or shows a change in the quantity of the polarized light at an irradiated part of the layer. By changing the association state of the associates of molecules of an organic coloring matter in the recording medium by irradiation with laser light, it is possible to detect the dichroic ratios or the change in the quantity of the polarized light, between the irradiated part and non-irradiated parts of the medium. The organic coloring matter is a cyanine or merocyanine coloring matter. The recording medium is reversible and, in principle, rewritable.

---

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭63-296986

⑮ Int.Cl.<sup>4</sup>B 41 M 5/26  
G 11 B 7/24

識別記号

厅内整理番号  
Y-7265-2H  
A-8421-5D

⑯ 公開 昭和63年(1988)12月5日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

⑭ 発明の名称 光記録媒体及び記録方法

⑮ 特願 昭62-131562

⑯ 出願 昭62(1987)5月29日

⑰ 発明者 川口 武行 東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人株式会社中央研究所内

⑱ 出願人 帝人株式会社 大阪府大阪市東区南本町1丁目11番地

⑲ 代理人 弁理士 前田 純博

## 明 紹 題

## 1. 発明の名称

光記録媒体及び記録方法

## 2. 特許請求の範囲

- (1) 基板と記録層とを少くとも有する光記録媒体において、当該記録層が、光学的に均質で無配向に集合した色素会合体を含むものであり、かつ、偏光レーザ照射によって、照射部の色素会合体が会合状態変化をおこし、その結果として照射部の透過偏光または反射偏光に二色性比が発現するか光量変化が生じるものであることを特徴とする、光記録媒体。
- (2) 当該色素会合体が、可視光ないし近赤外光領域に吸収帯を有するものであることを特徴とする、特許請求の範囲第1項記載の光記録媒体。
- (3) 当該記録層が、シアニン又はメロシアニン系色素会合体であることを特徴とする、特許請求の範囲第1項記載の光記録媒体。
- (4) 光学的に均質で無配向に集合した色素会合体

を含み、かつ偏光レーザ照射によって照射部の色素会合体の会合状態が変化しうる記録層と基板とから少なくともなる光記録媒体に偏光レーザを照射して当該記録媒体中の有機色素分子会合体の会合状態を変化させ、当該光照射部と非照射部の透過偏光または反射偏光の光強度比或いは二色性比変化を検出することを可能にする光記録方法。

## 3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は光記録媒体及びその記録方法に関するものである。

背景技術とその問題点

従来、有機色素を用いた光記録媒体は多数提案されているが、これらの記録媒体における記録原理は、色素が光（多くはレーザ光）を吸収して生じる熱による記録媒体の形状変化（多くの場合、ピット形成）に基づいている為、その変化を吸収できるスペーシング層等を設けることが必要となり、記録媒体の構造が複雑になる。また、従来の

有機色素を用いた光記録媒体は、光照射後の媒体の光反射率や透過率の変化を検出するものであるから、その変化率は通常、10%以上好ましくは、15%以上であることが要求される。従って、記録の書き込みに要するエネルギーをより少く、照射時間をより短くすることは現状では困難とされていた。更に、従来の光記録媒体はピット形成により色素分子の気化、離散を伴うものであり、可逆性が無かった。

こうした問題点を有する光記録媒体に対して、最近、熱モードによる無機結晶の相変化を利用した記録媒体が提案されているが、これらは無機材料である為に、コーティングやキャスティング等の簡便な製膜法が使えず、真空蒸着やスパッタ等の比較的複雑な製膜法を用いなければならない。

本発明者はこれらの状況に鑑みて、有機溶媒に可溶性でコーティング製膜ができ、高感度であつて、かつ消去・再生が可能な光記録媒体を鋭意検討した結果、シアニン系及びメロシアニン系色素の特殊会合体が固体膜状態で偏光レーザを照射す

ると、該入射偏光面に平行な分子軸を有する色素会合体が選択的に偏光を吸収し非会合状態となり、その結果、当該偏光面内の照射部の透過光または反射光に偏光二色性が発現するか、非照射部と照射部の透過偏光または反射偏光強度に差が現れることを見いだし、本発明を完成するに到った。

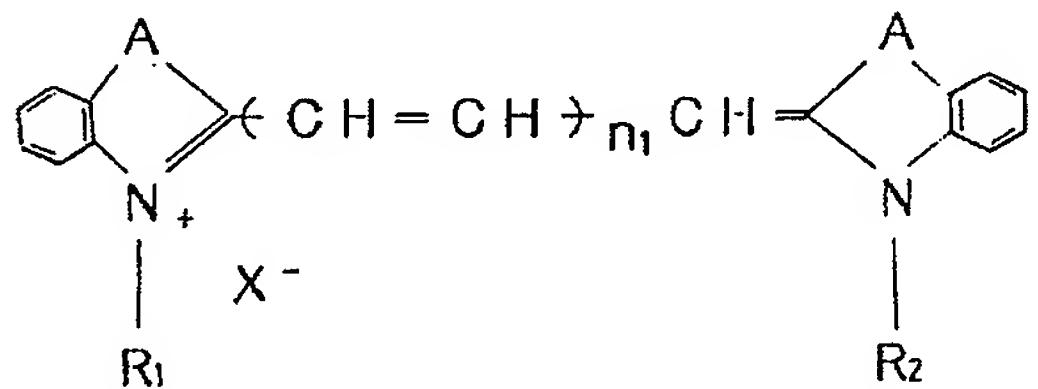
#### 本発明の概要

本発明に係わる光記録媒体は、基板と記録層とを少くとも有し、必要に応じて反射層、保護層等を有する光記録媒体であって、前記記録層が光学的に均質で無配向に集合した色素会合体からなり、かつ偏光レーザ照射によって照射部の透過偏光または反射偏光に二色性比が発現するか偏光光量変化を示すものであることを特徴とする。また、本発明に係わる光記録媒体を用いた記録方法は、上記記録媒体にレーザを照射してその記録媒体中の有機色素分子会合体の会合状態を変化させることにより、該光照射部と非照射部の透過偏光又は反射偏光の二色性比或いは偏光光量変化を検出することを可能にすることを特徴とする。

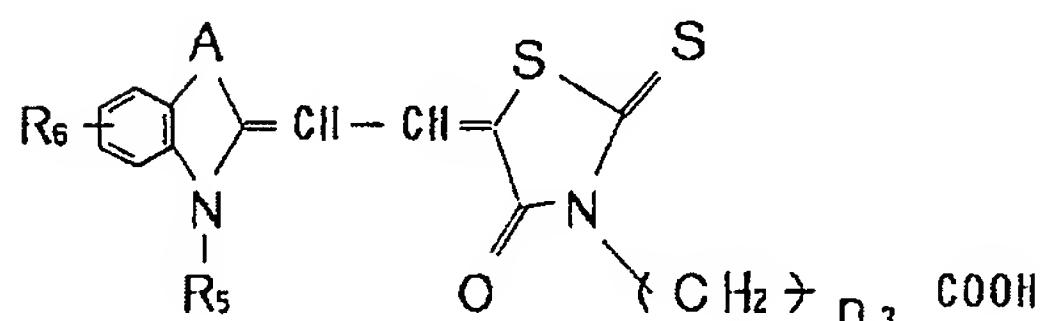
本発明の光記録媒体における、各層の積層順序は、1)基板-(反射層)-記録層-(保護層)及び2)基板-記録層-(反射層)のいずれでもよい。ただし、( )の層は必須ではない。上記2)の積層順序によれば、記録層が基板と反射層に挟まれ、密閉保護された構造にすることも可能である。各層のうち、記録層以外は光学的に不活性であることが必要であり、特に複屈折等の光学異方性を示してはならない。

本発明に用いられる有機色素分子としては、例えば下記の式で表わされるシアニン系及びメロシアニン系色素が挙げられる。

シアニン系色素

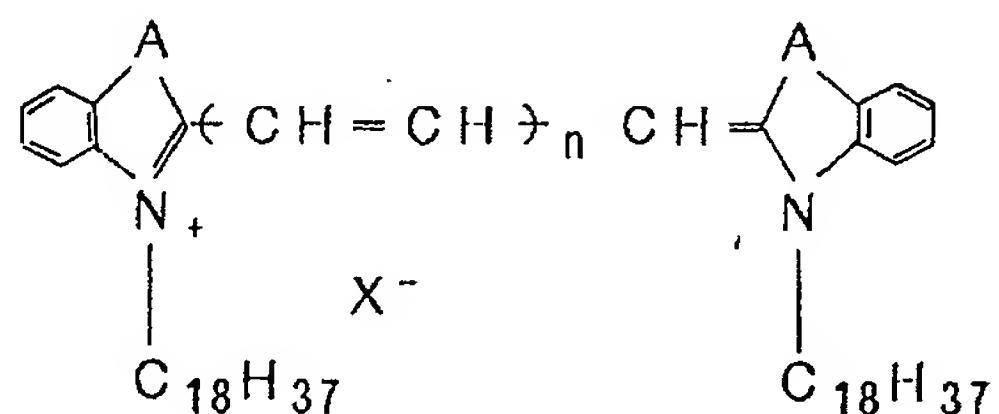


メロシアニン系色素

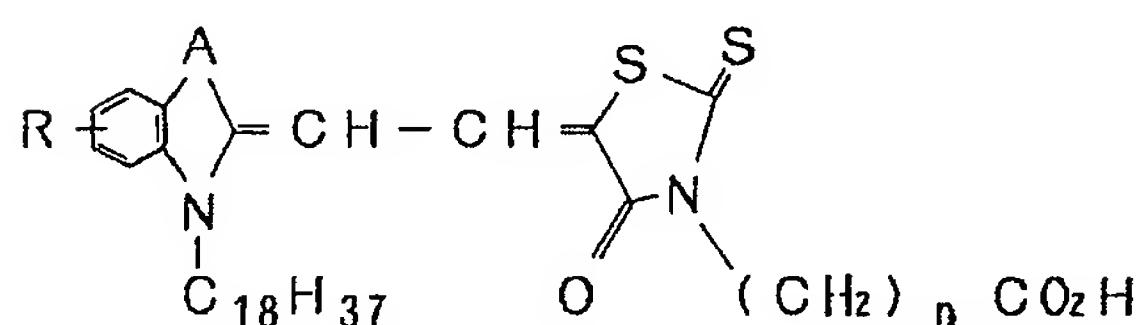


上記式中、AはS、O、C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>又はSeを表わし、Xはハロゲン原子又は過ハロゲン酸イオンを表わし、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>及びR<sub>5</sub>は各々独立に炭素原子数1～25のアルキル基を表わし、R<sub>6</sub>はH、炭素原子数1～4のアルキル基又は同アルコキシル基を表わし、n<sub>1</sub>及びn<sub>2</sub>は0～2の整数を、n<sub>3</sub>は1～3の整数を表わす。

これらの中でも下記の化合物が入手の容易性等の点から好ましい。



	A	X	n
NK 2560	S	I	1
NK 2622	S	ClO <sub>4</sub>	1
NK 2638	S	ClO <sub>4</sub>	0
NK 2665	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	I	1
NK 3045	O	ClO <sub>4</sub>	1



	R	A	n
NK 2684	H	S	1
NK 2734	5-CH <sub>3</sub>	S	1
NK 2746	6-CH <sub>3</sub>	S	1
NK 2733	H	Se	1

これらの色素分子は、単独で、または互いに他の色素分子と混合して用いられ、可視光領域にシャープな吸収体を有し蛍光を発する性質を持つ特殊会合体（通常、これはJ会合体又はScheibe会合体と呼ばれる）を形成するように製膜される。また、これらの色素会合体は膜面内で光学的に均質かつ無配向状態に集合していること、および偏光レーザ照射によってその照射部の透過光または反射光の偏光二色比または偏光光量変化が発現するように製膜される。その製膜法としては、ラングミュアープロジェット法、またはコーティング法が用いられる。

上記の光学的に均質かつ無配向な状態は、少なくとも偏光レーザ照射面積の範囲で達成される必

要があり、従って少くとも5μm以下、好ましくは2μm以下の面積レベルで達成される必要がある。

ラングミュアーブロジェット法による会合体の形成は以下の如く行う。まず、水槽の水面上に有機溶媒に溶かした上記シアニン系色素の溶液を滴下して（この時、J会合体の形成を妨げない程度に、ヘキサデカンやステアリン酸等の他の分子を混合しても構わない）単分子膜を得る。次いで、この単分子膜を一定の表面圧力で圧縮しながら、この膜中に基板を垂直に浸入後、引き上げる操作を所望の回数だけ繰り返すことにより上記単分子膜を基板上に移し取る。かくして、色素分子が基板の浸入・引き揚げ方向に配向したJ会合体が得られる。本発明においては上記色素会合体は膜面全体にわたり光学的に均質で無配向に集合していくなくてはならない。従って、ラングミュアーブロジェットで得た色素会合体の配向膜は加熱処理により会合体の分解を行い、無配向状態にしたのち、アルカリまたは電解質水溶液に浸漬することにより再び会合状態にする。この再会合化では会合体

の無配向性が維持される。またコーティング法により均質で無配向なJ会合体を形成することも可能であり、特に上記メロシアニン系色素の場合、固体基板上に上記色素の単独溶液または他のマトリックス材料（例えばエチレン-酢酸ビニル共重合体<酢酸含量5～30モル%>およびこの酢酸成分加水分解物、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリフッ化ビニリデンなどの高分子材料）との混合溶液を流延し溶媒を蒸発後、アルカリ水溶液中に浸漬することにより、無配向で均質なJ会合体が生成する。コーティング法でも物質によっては配向がおこる場合もあるが、この場合も前記の方法で無配向化できる。

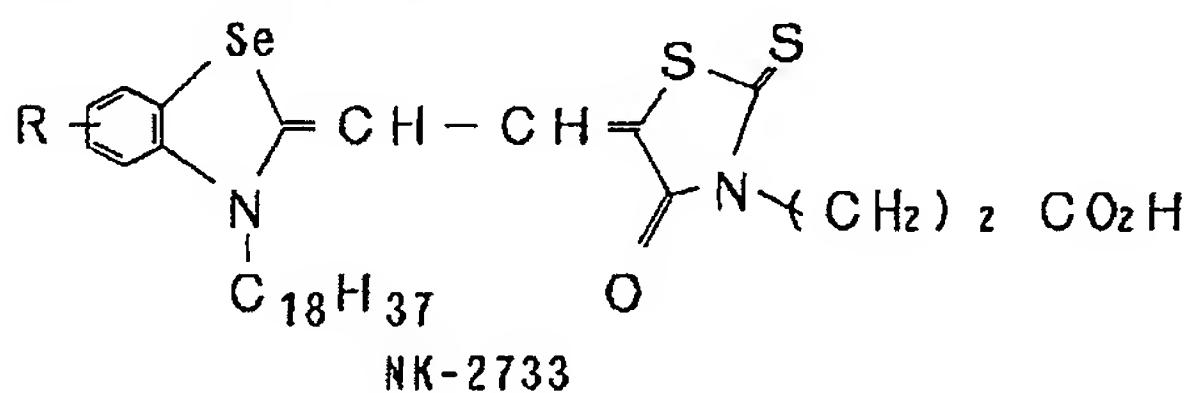
J会合体が、加熱による分子内の微小な集合状態の変化に伴って、光吸収スペクトルが大きく変化することは知られていたが、本発明の如く無配向のJ会合体が固体状態で偏光レーザ照射によって非会合状態となり、照射部の透過または反射偏光に二色比が発現することはこれまで知られて

なかつた。

本発明では、J会合体のこのような特徴を利用し、光照射部と非照射部との偏光二色性の違いを読みとることを基本原理としている。本発明でいう偏光二色性とは、直線偏光の二色性を意味しており、これは無配向の色素会合体中でレーザの入射偏光面に平行な分子軸を有する色素会合体のみが該偏光レーザ照射によって非会合状態になることにより実現できる。すなわち、偏光レーザ照射により書き込まれた記録部は、その透過または反射偏光の二色性比の変化あるいは記録部と非記録部との透過偏光か反射偏光強度の違いによって、非記録部と区別される。

本発明の記録媒体は、その記録・読みだし原理からも理解できるように、記録部の色素の蒸発や離散を伴わない為に原理的には可逆的であり、書換え可能である。また、記録と読みだしも、偏光レーザの入射偏光面を変えることにより行うものであるから、その偏光面の数を二つ以上選べば多重記録も可能である。さらに本発明の色素会合体

ーム径1.2mm)を偏光子を通して照射したのち、同一の偏光面での透過光量変化を測定したところ、初期値の70%にまで減少した。また、当該レーザ照射部の可視吸収スペクトルより、レーザ照射によってJ会合体は解離した状態になっていることが示された。このことより、該記録媒体は、偏光レーザ照射による透過偏光強度変化をその記録の読みだし法として使えることが原理的に確認された。かくしてレーザ照射により非会合状態にされた記録媒体を相対湿度100%に調節したデシケータ中に入れて20°Cにて30分静置したところ、再びJ会合体が再生した。この事実から、本発明の記録媒体は可逆的であり、原理的には書換え可能であることが確認された。



の解離は1モルあたり5~8キロカロリーという低いエネルギーで起きることから、書き込みに要する光照射エネルギーと時間は大幅に少なくできる。以下に、本発明を実施例に従って説明する。

#### 実施例1

下記に示したメロシアニン(日本感光色素株製、NK-2733)10mgを25mLのクロロホルムに溶解し、 $10^{-4}$ モル/LのCoCl<sub>2</sub>水溶液(水温は、17°Cに制御)表面上に90μL滴下した。その後、15分静置した後、この水面上の膜を30mN/mの圧力で圧縮しながら、予めオクタデシルトリクロルシラン処理したガラス基板上に、ラングミュアープロジェット法により0.8 cm/minの速度で60層累積した。この様にしてガラス基板上に厚さ約2100Åの光記録層を形成した。この媒体を次に120°Cで30分間熱処理することにより無配向状態としたのち、アンモニア蒸気に100°Cにて30分さらし、J会合体を再生した。こうして得た記録媒体にヘリウム-ネオンレーザ(発振波長632.8 nm, 出力4.1mW, ピ

#### 実施例2

実施例1で再生した光記録媒体を用いて、ローダミン系色素レーザ(発振波長: 600 ± 10nm)を2.0 μm径, 30mWのパワーで実施例1のレーザ偏光面と直交した偏光面で10 cps(サイクル/秒)のパルス照射を行ったのち、照射部の偏光反射を測定したところ、その入射偏光面に平行な面と直交した面での反射偏光光量比は4:9であり、識別読みだしが可能であった。また、この媒体の記録感度は、40mJ/cm<sup>2</sup>であった。

#### 実施例3

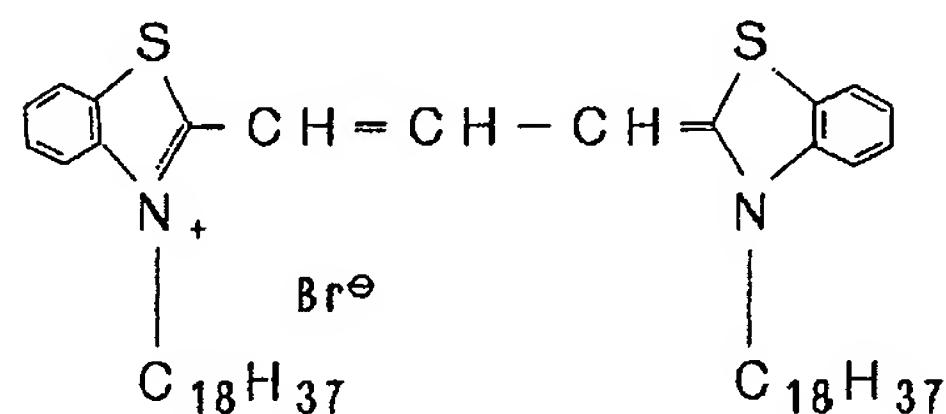
実施例1で用いたメロシアニン色素100mgを、クロロホルム10mLに溶解し、清浄なガラス板上にスピンドルコート法によって製膜した。こうして得た厚み2600Åの色素層を有する記録媒体を、1wt%のKOH水溶液中に10秒間浸漬したところ、色素層は赤色から青紫色に変化し、J会合体の形成を示した。このものを実施例1と同様にして、ヘリウム-ネオンレーザを偏光子を通して照射したのち、

当該偏光面に直交する面に偏光子を回転して同一のレーザを照射した。照射後のサンプルからの透過光量を偏光子を回転しながら計測したところ、上記の各々の偏光面と同じ面での読みだし光量の減少が他の偏光面を通しての読みだし光量より大きく識別できた。このことより、コーティング法により得たJ会合体を記録層とする本実施例の記録媒体も実施例1で得た媒体と同様に、偏光レーザ照射による照射部での偏光透過量変化をその記録の読みだし法として使えることおよび同ースポットへの少くとも二重記録が可能なことが原理的に確認された。

## 実施例4

実施例1で用いたメロシアニン色素の代わりに下記のシアニン色素を用いて、蒸溜水上で単分子膜を形成させ、実施例1と同様にガラス基板上に60層累積した。こうして得た厚み2200Åの色素層を有する記録媒体に、実施例1と同様にして、ヘリウム-ネオンレーザにより1分間偏光照射した

ところ、照射部のJ会合体が消滅し、偏光透過光量が初期値の67%に減少した。このことより、該記録媒体は、450 mJ/cm<sup>2</sup> の記録感度を有していることが確認された。



特許出願人 帝人株式会社  
代理人 弁理士 前田 純博

